

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

#2

JC996 U.S. PTO
10/086377
03/04/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2001年 3月27日

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-090925

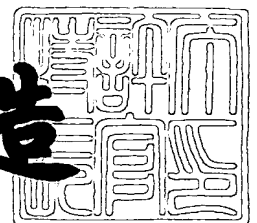
出 願 人
Applicant(s):

独立行政法人産業技術総合研究所

2001年12月 7日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3106744

【書類名】	特許願
【整理番号】	11801291
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	C01F 17/00
【発明者】	
【住所又は居所】	茨城県つくば市東 1 - 1 経済産業省産業技術総合研究所 物質工学工業技術研究所内
【氏名】	真部高明
【発明者】	
【住所又は居所】	茨城県つくば市東 1 - 1 経済産業省産業技術総合研究所 物質工学工業技術研究所内
【氏名】	山口 巖
【発明者】	
【住所又は居所】	茨城県つくば市東 1 - 1 経済産業省産業技術総合研究所 物質工学工業技術研究所内
【氏名】	土屋哲男
【発明者】	
【住所又は居所】	茨城県つくば市東 1 - 1 経済産業省産業技術総合研究所 物質工学工業技術研究所内
【氏名】	熊谷俊弥
【発明者】	
【住所又は居所】	茨城県つくば市東 1 - 1 経済産業省産業技術総合研究所 物質工学工業技術研究所内
【氏名】	水田 進
【発明者】	
【住所又は居所】	茨城県つくば市東 1 - 1 経済産業省産業技術総合研究所 物質工学工業技術研究所内
【氏名】	中村 進

【特許出願人】

【識別番号】 301000011

【氏名又は名称】 経済産業省産業技術総合研究所長 日下 一正

【電話番号】 0298-61-2175

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 特定の金属種に特定の配位子を配位させた金属錯体を含む溶液組成物、希土類超電導膜製造用溶液組成物、特定金属錯体の非結晶固形物、特定の金属種に特定の配位子を配位させた金属錯体を含む溶液の製造方法、希土類超電導膜製造用溶液の製造方法、及び超電導薄膜の形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 希土類元素、バリウム及び銅を含有する金属種の金属イオンに対して、トリフロロ酢酸基又はペンタフロロプロピオン酸基から選ばれる基、ピリジン基、並びにアセチルアセトナート基の3種類の配位子が配位した金属錯体を形成しており、この金属錯体が溶媒に溶解されており、均一溶液であるであることを特徴とする溶液組成物。

【請求項2】 金属種として、更にカルシウム又はストロンチウムを含有することを特徴とする請求項1記載の溶液組成物。

【請求項3】 溶液組成物が希土類超電導膜製造用溶液組成物であることを特徴とする請求項1又は2記載の溶液組成物。

【請求項4】 希土類元素、バリウム及び銅を含有する金属種の金属アセチルアセトナート粉末混合物に、ピリジン、引き続いてトリフロロ酢酸又はその塩又はペンタフロロプロピオン酸又はその塩を添加して、得られる粉末混合物を溶媒に溶解させ、アセチルアセトナート基、ピリジン基、並びにトリフロロ酢酸又はペンタフロロプロピオン酸の3種類の配位子を金属イオンに結合させた金属錯体を製造し、過剰の溶媒を揮発させて得られることを特徴とする金属錯体の非結晶固形物。

【請求項5】 金属種として、更にカルシウム又はストロンチウムを含有することを特徴とする請求項4記載の金属錯体の非結晶固形物。

【請求項6】 請求項4又は5記載の金属錯体の非結晶固形物を、溶媒に溶解させて均一溶液を製造することを特徴とする金属錯体溶液の製造方法。

【請求項7】 希土類元素、バリウム及び銅を含有するトリフロロ酢酸塩またはペンタフロロプロピオン酸を溶媒に溶解させた後に、この溶液にピリジンを添加し、引き続いてアセチルアセトンを添加することにより、希土類元素、バリウム

及び銅を含有する金属にアセチルアセトナート基、ピリジン基、並びにトリフロロ酢酸またはペンタフロロプロピオン酸の3種類の配位子を金属イオンに結合させた金属錯体の均一溶液を製造することを特徴とする金属錯体溶液の製造方法。

【請求項8】金属種として、更にカルシウム又はストロンチウムを含有することを特徴とする、請求項7記載の金属錯体溶液の製造方法。

【請求項9】請求項7又は8記載の金属錯体溶液が超電導膜製造用溶液であることを特徴とする金属錯体溶液の製造方法。

【請求項10】請求項1乃至3いずれか記載の溶液組成物を、基板上に塗布して塗布膜を形成後、200～500℃で加熱処理を行い、引き続いて700～1000℃で焼成して基板上に超電導薄膜を形成することを特徴とする超電導薄膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定の金属種に特定の配位子を配位させた金属錯体を含む溶液組成物、希土類超電導膜製造用溶液組成物、特定金属錯体の非結晶固形物、特定の金属種に特定の配位子を配位させた金属錯体溶液の製造方法、希土類超電導膜製造用溶液の製造方法、及び超電導薄膜の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

超電導膜を形成する方法ために種々の方法が開発されている。

この方法の中に、各種支持体上に超電導膜を形成する原子種を含む有機化合物を含有する溶液を原料とし、これを基板上に塗布し、熱処理を行うことで塗膜を熱分解させて超電導膜を形成する塗布熱分解法がある。この方法では、原子種を含む有機化合物を、溶媒である溶液中にできるだけ均一に溶解させて均一混合溶液を調製すること、この溶液を支持体上に均一に塗布すること、高温加熱処理を行い有機物物質などの成分を熱分解処理して有機成分のみを除去して、固相反応或いは液相反応を経由して超電導膜を均一に形成することが要求される。本発明者らはこの方法に積極的に関わって開発を進めてきた。そして、超電導膜の製法及

び塗布溶液についての発明を行った（特許第 1 7 7 8 6 9 3 号。特許第 1 7 7 8 6 9 4 号）。又、これらに関しては熊谷らの発明が知られている（特許第 2 0 9 1 5 8 3 号、特許第 1 9 9 1 9 7 9 号）。この製造方法は、他の方法、例えば真空蒸着法などと比較して、真空装置を必要としないため低コストな製膜方法であるという特長、また長尺・大面積基板上への製膜が容易であるという特長を有している。また、この手法で作製された超電導膜の特性の点からも、他の製法と比較して良好なものであるとして高く評価された。

この塗布熱分解法による超電導膜の形成の成功に刺激され、これと類似した手法を用いた超電導膜作製に関する研究開発が世界各機関で進められ、以下の方法が発表された。米国 IBM トーマスワトソン研究所、引き続いて、マサチューセッツ工科大学では、トリフルオロ酢酸塩溶液を支持体上に塗布して、これを水蒸気雰囲気中で熱処理することにより、超伝導体を形成することができるとしている（A. Gupta ら、Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 2077、P. C. McIntyre ら、J. Mater. Res. 5 (1990) 2771）。その後、超電導工学研究所では、このプロセスの改良及び最適化を行い、高い臨界電流特性を有する超電導膜の作成に成功したことを発表している（日経産業新聞 2000 年 9 月 13 日）。これらの方法は、本発明者らによる上記特許の製法とほとんど同一のものであるが、上記特許の実施例に記載していないトリフロロ酢酸金属塩を原料溶液として用いたこと、および上記特許の実施例に記載していない水蒸気雰囲気を用いた熱処理を用いたという相違点がある。トリフロロ酢酸金属塩溶液を原料溶液とすると化学的に安定なフッ化物が前駆体中に形成されるため、これを経由して超電導体を形成するのが困難と従来考えられてきたが、水蒸気雰囲気を用いた熱処理を行うことで、トリフロロ酢酸金属塩溶液を原料溶液とした場合であっても、超電導体が形成されるというものである。最近では、フッ化物を経由して超電導体を形成するプロセスでは、水蒸気雰囲気を用いた熱処理を行う際に、フッ素を含む溶融成分が膜中に一旦生成し、この溶融成分を経由して超電導体が形成されるため、配向性の高い超電導体膜試料が得られるという利点があると考えられるようになってきた。

【0003】

しかしながら、トリフロロ酢酸金属塩を用いた溶液の塗布熱分解法では、トリフロロ酢酸を用いることにより塗布溶液が強酸性となっている。この強酸性の溶液を支持体に塗布したときに、溶液が支持体を溶解させる現象が起こる。このため、基板に凹凸が発生して塗膜の平滑性が損なわれたり、支持体から溶解された金属成分が塗膜中に混入するため、生成する超電導膜中にこれらの溶解された金属成分が不純物として混在するため、膜の超電導特性を劣化させることが問題点として指摘されてきた。とりわけ、耐酸性に乏しいニッケルや銀などの各種金属線材基板、酸化ニッケルや酸化マグネシウムなどの各種セラミックス中間層を形成した金属線材基板、および酸化マグネシウムなどの各種セラミックス単体基板を支持体として用いた場合、この問題が深刻な問題であることが知られている。また、通常塗布熱分解法において厚膜を形成する場合は、塗布—焼成の工程を繰り返し行う手法が広く用いられているが、トリフロロ酢酸塩を用いた溶液の場合には、塗布した溶液が、それ以前の塗布—焼成工程により形成された下地膜を溶解させてしまい、塗布—焼成の工程を繰り返し行っても膜厚が増加しなくなるため、厚膜を形成することが困難であることが知られている。さらに、塗布した溶液が下地膜を溶解する場合、下地膜の各化学成分の酸に対する溶解性の違いにより、界面に局所的な化学組成のゆらぎが生じ、膜の均一性が劣化する問題点が指摘されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、希土類元素、バリウム、及び銅を含有する金属種の金属イオンに対して、トリフロロ酢酸基又はペンタフロロプロピオン酸基から選ばれる基、ピリジン基、並びにアセチルアセトナート基からなる3種類の配位子が配位している金属錯体からなる溶液組成物、超電導体製造用溶液組成物、前記金属錯体の非結晶固形物、前記金属錯体を含む溶液の製造方法及び希土類超電導膜製造用溶液の製造方法を提供することである。

【0005】

【問題を解決するための手段】

本発明者らは、希土類元素、バリウム及び銅を含有する金属種の金属イオン

、さらに具体的にはこれら金属種を含む希土類超電導体を構成する金属種の金属イオンに対して、トリフロロ酢酸基又はペンタフロロプロピオン酸基から選ばれる基、ピリジン基、並びにアセチルアセトナート基からなる3種類の配位子を配位させた金属錯体を含む均一溶液を得ることができること、そして、この金属錯体の均一溶液であるから、基板の上に塗布する際には均一な塗布が可能となり、均一な塗布膜を形成することができることを見出した。また、

基板上に塗布された金属錯体の均一溶液を加熱処理する際に、金属錯体はトリフロロ酢酸基又はペンタフロロプロピオン酸基から選ばれる基、アセチルアセトナート基、並びにピリジン基からなる3種類の配位子を有するために大きな立体障害効果を有するものであることにより、また塗布液を加熱処理して得られる超電導膜は、偏析が抑制され、平滑かつ均一な状態であることを見いだした。又、この均一溶液を基板上に塗布する際には、従来から知られている超電導膜を形成する際のトリフロロ酢酸金属塩溶液を用いる場合には、この溶液は強酸性であり、基板に対する腐食は避けることができないが、前記金属錯体の均一溶液は、中性を示すものであり、この金属錯体の均一溶液を基板上に塗布し、水蒸気雰囲気下に加熱処理を行うと、基板の腐食を伴うことなく、フッ素を含む中間体を経由して超電導体を形成することができる超電体を製造することができることも、見出した。確かに、従来の製造方法であるトリフロロ酢酸金属塩溶液を用いた超電導体の製造方法では、超電導体を製造するという点では優れた方法ではあるが、基板に塗布する溶液が強酸性であるため、加熱処理に際しては基板を腐食するという問題点があり、そのために腐食を防止する手段を他に講ずる必要があった。今回発明者らが新たに発明した、基板に塗布する金属錯体の均一溶液は中性であるために、加熱処理に際しても基板を腐食するという心配は皆無となり、基板の腐食を伴うことなく、超電導体を形成することができるというものである。

以上の事柄をまとめると以下の通りである。本発明者らは、前記特定の有機基からなる配位子有する前記金属錯体の均一溶液を製造することができ、この均一溶液を用いると、基板上に均一な塗布をすることができ、塗布膜を加熱処理すると、均一な超電導膜を形成することができ、その際にニッケル金属基板など耐酸性の弱い各種支持体を用いても溶解・腐食することはないことを見いだしたもの

である。

更に、塗布－焼成の工程を繰り返し行った場合でも、塗布した溶液が、それ以前の塗布－焼成工程により形成された下地膜を溶解させてしまうことが無いため、塗布－焼成の工程を繰り返しによる膜厚の制御と増大化が容易であることを見いだした。

【0006】

本発明によれば、以下の発明が提供される。

(1) 希土類元素、バリウム及び銅を含有する金属種の金属イオンに対して、トリフロロ酢酸基又はペンタフロロプロピオン酸基から選ばれる基、ピリジン基、並びにアセチルアセトナート基の3種類の配位子が配位した金属錯体を形成しており、この金属錯体が溶媒に溶解されており、均一溶液であるであることを特徴とする溶液組成物。

(2) 金属種として、更にカルシウム又はストロンチウムを含有することを特徴とする前記(1)記載の溶液組成物。

(3) 溶液組成物が希土類超電導膜製造用溶液組成物であることを特徴とする前記(1)又は(2)記載の溶液組成物。

(4) 希土類元素、バリウム及び銅を含有する金属種の金属アセチルアセトナート粉末混合物に、ピリジン、引き続いてトリフロロ酢酸又はその塩又はペンタフロロプロピオン酸又はその塩を添加して、得られる粉末混合物を溶媒に溶解させた後、過剰の溶媒を揮発させることにより、アセチルアセトナート基、ピリジン基、並びにトリフロロ酢酸又はペンタフロロプロピオン酸の3種類の配位子を金属イオンに結合させて得られることを特徴とする金属錯体の非結晶固形物。

(5) 金属種として、更にカルシウム又はストロンチウムを含有することを特徴とする前記(4)記載の金属錯体の非結晶固形物。

(6) 前記(4)又は(5)記載の金属錯体の非結晶固形物を、溶媒に溶解させて均一溶液を製造することを特徴とする金属錯体溶液組成物の製造方法。

(7) 希土類元素、バリウム及び銅を含有するトリフロロ酢酸塩またはペンタフロロプロピオン酸を溶媒に溶解させた後に、この溶液にピリジンを添加し、引き続いてアセチルアセトンを添加することにより、希土類元素、バリウム及び銅を

含有する金属にアセチルアセトナート基、ピリジン基、並びにトリフロロ酢酸またはペンタフロロプロピオン酸の3種類の配位子を金属イオンに結合させた金属錯体の均一溶液を製造することを特徴とする金属錯体溶液の製造方法。

(8) 金属種として、更にカルシウム又はストロンチウムを含有することを特徴とする、前記(7)記載の金属錯体溶液の製造方法。

(9) 前記(7)又は(8)記載の金属錯体溶液が超電導膜製造用溶液であることを特徴とする金属錯体溶液の製造方法。

(10) 前記(1)乃至(3)いずれか記載の溶液組成物を、基板上に塗布して塗布膜を形成後、200～500℃で加熱処理を行い、引き続いて700～1000℃で焼成して基板上に超電導薄膜を形成することを特徴とする超電導薄膜の形成方法。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の金属錯体を含有する均一溶液には、希土類金属、バリウム(Ba)、及び銅(Cu)からなる各金属成分を必須成分として含有する。この溶液は、超電導膜形成のために用いられるものであり、又、加熱処理を行って、これらの金属成分を含有する無機化合物を合成するために用いることができる。従って、これら金属の必須成分の他にも、目的成分に応じて金属成分を添加することができる。

【0008】

前記必須成分である希土類金属元素には、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)及びランタノイド15元素である、ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、プロメチウム(Pm)、サマリウム(Sm)、ユウロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム(Lu)を含有する。これらの希土類金属はこれらの中から選ばれる複数の金属を用いることができる。

超電導膜を製造することを目的とする場合には、希土類金属、バリウム及び銅

の必須金属成分の他に、カルシウム、又はストロンチウム等の他の成分を含ませることにより、得られる超電導膜の電気的特性を変化させることができる。

この他にも超電導膜を形成する際に用いることができる金属種として用いることができるものであれば、適宜用いることができる。

【0009】

希土類金属、バリウム、銅からなる超電導膜を形成しようとする場合には、希土類金属、バリウム及び銅の比率として、1 : 2 : 3の割合の希土類123系超電導膜、1 : 2 : 4の割合の希土類124系超電導膜の2種類が存在する。したがって、原料溶液における前記元素種の混合割合は、モル比で、1 : 2 : 3 ~ 1 : 2 : 4のものが好ましい。この割合をはずれると、不純物が副生成物として混在する結果となり、好ましい結果を得ることができない。

又、上記溶液にカルシウムやストロンチウムを、希土類金属に対するモル比として0から0.2程度の間の任意の比率で添加することにより、カルシウムやストロンチウムが溶液と同じ比率でドーピングされた超電導体を形成することが可能である。カルシウムやストロンチウムがドーピングされた超電導体は、ドーピング無しの超電導体とは異なる電気的特性を有するため、ドーピングの比率を制御することで、超電導体の電気的特性、例えば臨界温度や臨界電流密度などの諸特性を制御することが可能となる。

【0010】

本発明の金属錯体を含む溶液は、以下のようにして製造される。始めに、希土類金属、バリウム、銅の割合が目的とする超電導体の組成比となるように、特定の重量比からなる金属のアセチルアセトナート塩の粉体を原料とする。これにピリジン溶液、引き続いてトリフロロ酢酸又はその塩又はペンタフロロプロピオン酸又はその塩から選ばれる化合物を添加する。これらは、これらの化合物をそのまま添加することもできるし、溶液に溶解させた状態で添加することもできる。そして、このようにして添加する原料物質をすべて溶液に溶解させ均一溶液を製造する。

塩としては、上記アセチルアセトナート金属塩と同種の金属塩、すなわち、Y、Ba、Cuトリフロロ酢酸塩を用いることができる。これらトリフロロ酢酸塩

は、以下の方法によって製造される。Y、Ba、Cuの化合物原料粉体を原料として、この粉体原料がすべて溶解するまでトリフロロ酢酸を添加して、その後溶液を乾固させてY、Ba、Cuトリフロロ酢酸塩粉体を得る。これら化合物原料粉体としては、硝酸塩、炭酸塩、酸化物、水酸化物、酢酸塩等が用いられる。

超電導膜を形成する場合には、これらの金属種の他に他の金属種を適宜用いることができる。超電導体に異種元素をドーピングする目的のためにその異種元素、例えばカルシウム、ストロンチウムなどを用いることができ、これら金属のアルカリ土類金属塩を用いることもできる。トリフロロ酢酸又はその塩の代わりにペンタフロロ酢酸又はその塩を用いることもできる。

温度は室温程度で進行させることができる。必要に応じて加温することができる。この錯体形成とそれに伴う溶解反応は室温ですみやかに進行する。

この一連の製造方法において、前記ピリジンを添加し、反応させる工程と、トリフロロ酢酸又はその塩、もしくはペンタフロロ酢酸又はその塩を添加し、反応させる工程を入れ替えてもよい。

次に、過剰の溶媒を乾燥除去して金属錯体の非結晶乾固物を得る。これは室温・常圧下でも可能であるが、必要に応じて減圧下に行うことにより溶媒の除去を速やかに行うことができる。又、加熱を行って、溶媒除去の速度を上げることができる。作製された金属錯体は暗緑色を呈しており、トリフロロ酢酸金属塩の淡青色とは異なる色調を持つ。また、作製された金属錯体はトリフロロ酢酸金属塩とは異なる赤外スペクトルを示す。したがって、作製された金属錯体は、トリフロロ酢酸金属塩とは異なる配位子と異なる配位構造を有する新規な金属錯体であるということができる。

【0011】

配位構造を以下に記述する。トリフロロ酢酸又はペンタフロロプロピオン酸基においては、基中に存在する2つの酸素原子が同一の金属イオンと、もしくはそれぞれの酸素が近接する2つの金属イオンと結合している。また、ピリジン基においては、基中に存在する窒素が金属イオンと結合している。アセチルアセトナート基においては、基中に存在する2つの酸素原子が同一の金属イオンと、もし

くはそれぞれの酸素が異なる近接する2つの金属イオンと結合する配位構造を有している。さらに、1つの金属イオンに対して、トリフロロ酢酸又はペンタフロロプロピオン酸基が2つから6つ、ピリジン基が1つから3つ、アセチルアセトナート基が2つから6つの比率で、1つの金属イオンに少なくとも2種類以上の配位子が配位結合している。以上の結合法則に基づいて金属錯体が形成されているため、この金属錯体においては、2つ以上の金属イオンがトリフロロ酢酸あるいはアセチルアセトナート基を介して間接的に結合した多量体を形成しうる。そのため、この錯体は結晶質を偏析することなく、非晶質（ガラス）状態で乾固するという特長を有している。

【0012】

この金属錯体の乾固物を、溶液に溶解させて均一溶液を製造する。溶液の種類は、この金属錯体を溶解することができるものの中から適宜選択して用いることができる。この溶液を具体的に挙げれば、水、低級アルコール（炭素数2から4）、アセトン等を挙げることができる。低級アルコールとしてはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールを挙げることができる。このようにして得られる溶液のpHは6～7であり、ほぼ中性であるということができる。ちなみに従来トリフロロ酢酸金属塩溶液のpHは通常4以下の強酸性である。

【0013】

又、以下の方法によっても製造することができる。

希土類金属、バリウム、銅からなるトリフロロ酢酸金属塩を、メタノール、エタノール、プロピルアルコールなどのアルコール、アセトン、エーテル等の溶剤に溶解させた溶液、すなわち、従来用いられてきたトリフロロ酢酸金属塩塗布溶液に対して、ピリジンを少量ずつ溶液全体が淡青色から濃紺色に変化するまでの量を添加する。

この反応は室温ですみやかに進行する。このような工程で処理することにより、前記金属にトリフロロ酢酸基又はペンタフロロ酢酸基、及びピリジンの2種類の配位子を有する金属錯体を含む均一溶液を調製することができる。このようにして得られる溶液も、ほぼ中性である。そして、この溶液も超電導膜を製造する溶液として使用することはできる。しかしながら、時間の経過により沈殿などが

生じやすく、溶液の安定性が十分ではない。

【0014】

次に、前記の操作によって得られる溶液に対して、アセチルアセトン、溶液全体が濃青色から暗緑色に変化するまでの量を添加した。得られた溶液の色は実施例1で調製した溶液と同一である。実施例1と同様の配位構造、すなわち、アセチルアセトン基-トリフロロ酢酸基-ピリジン基3種類の配位子を有する錯体溶液である。この溶液のpHはほぼ7を示す。

【0015】

本発明で用いられる金属成分の有機金属錯体の溶液を、塗布熱分解法における原料溶液として使用する。この溶液を、基板上への塗布、引き続いて水蒸気雰囲気を用いた熱処理を行うことで、超電導体の膜を形成することができる。基板上に塗布する方法は、従来から行われてきたトリフロロ酢酸溶液による塗布の場合と同様にして行うことができる。

【0016】

本発明で用いられる金属成分の有機金属錯体を、従来のトリフロロ酢酸金属塩溶液を用いた場合と比較すると、超電導膜形成の塗布溶液を用いる利点は、以下のような点にある。本発明で用いられる有機金属錯体は、トリフロロ酢酸基又はペンタフロロ酢酸基からなる強酸性の基、ピリジンからなる塩基性の基、およびアセチルアセトンからなる緩衝性の基の3種類が1つの金属イオンに対して配位した構造を有している。これを含む溶液は均一であり、基板上に均一な塗布膜を形成することができる。そして、この塗布膜を加熱処理する際には、偏析がない、平滑かつ均一な状態で得ることができる。本発明で用いられる金属成分の有機金属錯体の溶液を、従来のトリフロロ酢酸金属塩溶液に代替して超電導膜形成の塗布溶液として用いる利点は、以下のような点にもある。従来のトリフロロ酢酸金属塩がトリフロロ酢酸という1種類の配位子のみを有しており、金属イオンに対して直鎖・平面的な配位構造を持つ。これに対して、本発明で用いる有機金属錯体は、トリフロロ酢酸基又はペンタフロロ酢酸基、ピリジン基及びアセチルアセトナート基の3種類の配位子を持ち、金属イオンに対してこの3種類の配位子が3次元的な配位した複雑な構造を有する。したがって、大きな立体障害効果を

期待することができる。その結果、塗布・乾燥状態において同種金属の結晶偏析を抑制し、非晶質（ガラス）状態を保ちやすくすることができる。このことにより、超電導膜の表面平滑性・均一性が向上する。

【0017】

本発明の金属錯体を含む均一溶液のユニークな点は、以下の点にある。前記の3種類の配位子を有することにより、トリフロロ酢酸基又はペンタフロロ酢酸による強酸性の性質が弱められ、その結果、溶液全体としては中性に近い状態となる。このため、ニッケルなど耐酸性に乏しい各種基板を支持体として用いる場合に、塗布溶液がこれら支持体を溶解・腐食することがない。また、塗布・焼成の工程を繰り返し行った場合でも、塗布した溶液が、以前に形成された下地膜を溶解させてしまうことが無いため、塗布・焼成の工程を繰り返すによる膜厚の制御と増大化が容易である。

このため、トリフロロ酢酸塩溶液を用いた塗布熱分解法とは相違して、耐酸性に乏しいニッケルや銀などの金属線材基板、酸化マグネシウムなどのセラミックス基板、さらには酸化マグネシウム、酸化ニッケルなどのセラミックス中間層を形成した金属線材基板上に、基板の腐食を伴うことなく良好な超電導膜を形成できる。膜厚の制御と厚膜形成が容易である。トリフロロ酢酸塩及びピリジンから成る2種類の配位子を配位させた金属錯体を溶媒に溶解させた溶液を用いる場合と、アセチルアセトナート基を配位させ、トリフロロ酢酸又はペンタフロロプロピオン酸基、ピリジン基、3種類の配位子を配位させた金属錯体を溶解させた溶液を塗布溶液とした場合と対比すると、中性であるという点では同様であると言えることができるが、後者である本発明の場合には溶液の経時変化による沈殿などの生成もなく均一溶液の安定性が一層良好となる。また、アセチルアセトナート基の持つ立体障害効果により、微結晶の偏析を抑制して、超電導性膜を形成するための膜の形成がより均一に行うことができ、平滑でかつ均一な超電導膜を形成できるものである。

【0018】

前記の操作により得られた金属混合物からなる錯体を含有する溶液を用いて超電導薄膜の形成方法について以下に述べる。

始めに金属混合物からなる錯体を含む溶液を、基板などの支持体の表面に塗布して、薄膜を形成する。溶液の塗布方法には、浸漬法、はけ塗り法、スプレー法、スピコート法などの従来知られている塗布方法が採用される。この塗布に際しては、前記金属混合物の錯体を含む溶液が均一であり、安定性のよい、均一な塗布膜の形成が可能となる。

支持体には、銀、ニッケル、銅などの金属基板、マグネシア、酸化ニッケル、セリア等の各種酸化物保護中間層を被覆した金属基板、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ランタンアルミネート、チタン酸ストロンチウムなどの酸化物セラミックス基板が用いられる。本発明では塗布液が中性であるために、従来酸に腐食されやすい物質とされており、使用することが困難であった、例えば、上記銀、ニッケル、マグネシア等の材料も用いることができる。

支持体の形状についても、細かい部分などにも均一な塗布膜を形成することができることから、板状、線状、繊維状、管状等であり、任意の形状のものが使用でき、例えば金属線材であっても使用でき、ニッケルや銀などの金属線材、酸化マグネシウム、酸化ニッケルなどの酸化物保護中間層を形成した金属線材も用いることができる。又、形状の複雑なものであっても使用することができる。従って、支持体は形状が複雑な多孔質のもでも使用することができる。

【0019】

前記の操作によって得られた支持体の上の塗布膜を、室温又は加温下に、常圧又は減圧条件下に乾燥させる。

乾燥された薄膜を加熱焼成して超電導性複合酸化物の薄膜を形成する。まず、塗布膜中の有機成分を燃焼除去する必要がある、このための温度は通常200～500℃の範囲で行う。焼成は、酸素、空気、窒素、アルゴンなどの雰囲気を採用される。水蒸気を加えることもある。引き続いて700～1000℃の条件下にて焼成することで超電導相を生成する。焼成は、酸素、空気、窒素、アルゴンなどの雰囲気を採用され、水蒸気を加える必要がある。希土類123型超電導体を形成する場合、窒素、アルゴンといった不活性ガスをベースに、酸素と水蒸気を加えた雰囲気が通常用いられる。不活性ガスの代替として減圧雰囲気をベースに、酸素と水蒸気を加えた雰囲気が用いることもできる。真空などの各条件下に行

うことができる。焼成時間は、一般に、0.5時間以上は必要であり、1時間～24時間程度の範囲から適宜選択する。焼成工程終了後、室温程度まで徐冷する。

【0020】

前記の操作により得られる、支持体上の超電導薄膜は、膜厚として100Å～20μm、特に1000Å～10μmのものが得られる。

【0021】

超電導薄膜を形成する場合に、予め加熱された支持体の表面に金属含有溶液を液滴状又は蒸気状で吹きつけ、その後に加熱焼成を行うこともできる。支持体の加熱温度は、一般には、100～1000℃の範囲の温度が採用される。表面温度が100～200℃程度の場合は、得られる膜は金属含有化合物と僅かに溶媒を含有した状態で堆積する。200～500℃の場合は、得られる堆積物は金属含有化合物とその熱分解生成物を含有する状態となる。500～1000℃の場合は金属含有生成物及び複合金属酸化物を含有する堆積物が得られる。

このようにして得られる吹き付けた生成物を、700～1000℃の温度で最終焼成処理を行うことで、超電導体を形成する。

金属錯体はトリフロロ酢酸基又はペンタフロロプロピオン酸基から選ばれる基、アセチルアセトナート基、並びにピリジン基からなる3種類の配位子を有するために大きな立体障害効果を有するものであることにより、また塗布液を加熱処理して得られる超電導膜は、偏析が抑制され、平滑かつ均一な状態であることを確認した。又、この均一溶液を基板上に塗布する際には、従来から知られている超電導膜を形成する際のトリフロロ酢酸金属塩溶液を用いる場合には、この溶液は強酸性であり、基板に対する腐食は避けることができないが、前記金属錯体の均一溶液は、中性を示すものであり、この金属錯体の均一溶液を基板上に塗布し、水蒸気雰囲気下に加熱処理を行うと、基板の腐食を伴うことなく、フッ素を含む中間体を經由して超電導薄膜を形成することができる。

【0022】

【実施例】以下に実施例により本発明の内容を更に詳細に説明する。しかしながら、これにより本発明は限定されるものではない。

【0023】

実施例1

予め合成してある、イットリウム、バリウム及び銅からなる金属のアセチルアセトナート粉末を、金属成分のモル比で1:2:3となるように秤量し、これらを混合して粉体混合物を得た。この混合物にピリジンおよびトリフロロ酢酸を体積比率10:1の比率で、粉体混合物がすべて溶解するまでの量を添加した。これを減圧(約0.01気圧)下で加熱(80°C)処理し、過剰な前記溶媒成分(ピリジンおよびトリフロロ酢酸)を除去し、非晶質乾固物のアセチルアセトナートトリフロロ酢酸-ピリジン配位金属錯体溶液金属錯体を得た。

この錯体乾固物は、水、低級アルコールであるメタノール、アセトンなどの溶媒に沈殿を残存させることなく溶解し、均一溶液が生成できることを確認した。次に、これをメタノールに溶解させて、金属元素の割合がY:Ba:Cu=1:2:3の液体状の金属錯体(配位子としてアセチルアセトナート、ピリジン、トリフロロ酢酸の3種類を含む)からなる塗布溶液を得ることができた。溶液の濃度は、溶液1gあたり希土類金属種が0.1~0.2ミリモル含まれる量とした。このようにして得られる溶液のpHがほぼ7であることをpH試験により確認した。

この溶液を銀基板、ニッケル金属基板あるいは酸化ニッケルを表面酸化膜として有するニッケル金属基板、及び酸化マグネシアあるいはチタン酸ストロンチウム、ランタンアルミネート、イットリア安定化ジルコニアからなるセラミック製の基板の上にスピコート法で塗布した。いずれの基板上に対しても溶液が基板表面を腐食することがなく、またこの塗布液が良好なぬれ特性を有していること、又、均一かつ平滑な塗膜がいずれの基板上にも作製できることが分かった。

この塗布膜を空气中で500°Cの条件下に加熱することにより、塗膜中の有機成分を燃焼除去して仮焼膜(膜厚0.2μm)を作製した。仮焼成膜の段階では超電導体はまだ生成しておらず、非晶質の酸化物およびフッ化物の混合体からなっている。この仮焼膜にフッ素原子が含まれていることは、エネルギー分散型X線装置により確認した。すなわち、本発明で開発した金属錯体溶液は、中性であるというトリフロロ酢酸金属塩溶液とは異なる特長を有する一方で、仮焼成後に

非晶質の酸化物およびフッ化物の混合体を生成するというトリフロロ酢酸金属塩溶液と同じ特徴を保持していることが明らかとなった。

また、同一基板上に、上記スピコート塗布工程と仮焼工程を最大8回（最大膜厚 $1.5\mu\text{m}$ ）繰り返す実験を行ったところ、膜厚は塗布回数に比例して増加することを確認した。また、工程を繰り返した後の塗膜も良好な平滑性を有することを確認した。すなわち、塗布溶液が下地仮焼膜を溶解することがなく、スピコート塗布工程と仮焼工程の繰り返しにより厚膜が形成できることを確認した。

【0024】

実施例2

実施例1の方法で作製した、チタン酸ストロンチウム単結晶からなるセラミックス基板上の仮焼膜を、水蒸気／アルゴン／酸素混合雰囲気中（水蒸気濃度 $80^\circ\text{C dew point}$ 、酸素濃度 100ppm 、アルゴンベース）で 760°C にて2時間、引き続いてアルゴン／酸素混合雰囲気中（酸素濃度 100ppm 、アルゴンベース）で 760°C にて2時間、引き続いて酸素雰囲気中で 760°C にて10分熱処理を行った後、酸素雰囲気中で炉冷した。得られた膜試料（膜厚 $0.5\mu\text{m}$ ）を、X線回折法により分析したところ、膜がY123構造の超電導体単相であることを確認した。またX線極点測定によりY123の面内配向性を調べたところ、単結晶基板の上にエピタキシャル成長していることを確認した。また、この膜の超電導特性を誘導電流法で評価したところ、超電導臨界温度として 91K 、液体窒素温度での臨界電流密度として 30万A/cm^2 という高い特性が得られた。

【0025】

実施例3

実施例1の方法で作製した、ランタンアルミネート単結晶からなるセラミックス基板上の仮焼膜を、実施例2と同様の熱処理工程で膜試料（膜厚 $0.5\mu\text{m}$ ）を作製した。これをX線回折法により分析したところ、膜がY123構造の超電導体単相であることを確認した。またX線極点測定によりY123の面内配向性を調べたところ、単結晶基板の上にエピタキシャル成長していることを確認した。

また、この膜の超電導特性を誘導電流法で評価したところ、超電導臨界温度として 89 K、液体窒素温度での臨界電流密度として 20 万 A/cm^2 という特性が得られた。

【0026】

実施例 4

実施例 1 の方法で作製した、酸化マグネシア単結晶からなるセラミックス基板上の仮焼膜を、水蒸気／アルゴン／酸素混合雰囲気中（水蒸気濃度 $80^\circ\text{C dew point}$ 、酸素濃度 100 ppm 、アルゴンベース）で 850°C にて 30 分、引き続いてアルゴン／酸素混合雰囲気中（酸素濃度 100 ppm 、アルゴンベース）で 850°C にて 15 分、引き続いて酸素雰囲気中で 850°C にて 15 分熱処理を行った後、酸素雰囲気中で炉冷した。得られた膜試料（膜厚 $0.5 \mu\text{m}$ ）を、X線回折法により分析したところ、膜が Y123 構造の超電導体単相であることを確認した。また X線極点測定により Y123 の面内配向性を調べたところ、酸化マグネシア単結晶上にエピタキシャル成長していることを確認した。

【0027】

参考例 1

イットリウム、バリウム、銅（金属のモル比で、1 : 2 : 3）のトリフロロ酢酸塩のメタノール溶液、すなわち、従来用いられてきたトリフロロ酢酸塩塗布溶液に対して、ピリジン少量ずつ、溶液全体が淡青色から濃紺色に変化するまでの量を添加した。色の変化はトリフロロ酢酸金属塩にピリジンが配位して新規な錯体が形成されたことを示す。この溶液の pH はほぼ 7 であり、ピリジンを配意させることでトリフロロ酢酸塩溶液の持つ強酸性という欠点を克服できることが明らかとなった。これを実施例 1 と同様に酸化マグネシウム等各種基板上に塗布したところ、溶液が基板を溶解することが無いことを確認した。また、塗布膜を空气中 500°C で仮焼した後、実施例 4 と同様に熱処理を行ったところ、Y123 構造の超電導体が基板上にエピタキシャル成長した超電導膜が形成できたことを確認した。

ただし、ここで用いた Y、Ba、Cu-トリフロロ酢酸-ピリジン配位錯体溶液は、実施例 1 で調整したアセチルアセトナート-トリフロロ酢酸-ピリジン配

位金属錯体溶液と比較して、塗膜の均一性および平滑性はやや劣っていた。また、溶液を数日放置すると沈殿の生成が観察され、溶液の安定性に問題があることがわかった。このことから、実施例 1 で調整した錯体溶液において、アセチルアセトナート配位子が、溶液の安定性ならびに良好な塗布膜の形成に寄与していることが分かった。

【 0 0 2 8 】

実施例 5

参考例 1 で調製した Y、Ba、Cu トリフロロ酢酸-ピリジン配位錯体溶液に、アセチルアセトンを少量ずつ、溶液全体が暗緑色に変化するまでの量を添加した。得られた溶液の色は実施例 1 で調製した溶液と同一であり、実施例 1 と同様に、アセチルアセトン-トリフロロ酢酸-ピリジン 3 種類の配位子を有する錯体溶液である。この溶液の pH はほぼ 7 を示した。また、塗膜の均一性および平滑性が実施例 5 の溶液と比較して向上した。また、時間の経過に対しても沈殿の生成など格別な変化が見られなかった。また、ランタンアルミネートおよび酸化マグネシウム基板上に形成した塗膜を空气中 5 0 0 °C で仮焼した後、それぞれ実施例 3 および 4 と同様の熱処理を行ったところ、Y 1 2 3 構造の超電導体がそれぞれの基板上にエピタキシャル成長した高配向超電導膜が形成できたことを確認した。

【 0 0 2 9 】

実施例 6 前記実施例 1 の操作において、トリフロロ酢酸の代替としてペンタフロロプロピオン酸を用いたところ、アセチルアセトン、ピリジン及びペンタフロロプロピオン酸基を前記金属に配位させた金属錯体溶液が調製できた。この溶液の pH は 7 であり、実施例 1 で調製した溶液と同様に、各種金属、各種セラミックス基板上に基板を溶解することなく塗膜を形成できることを確認した。また、ランタンアルミネートおよび酸化マグネシウム基板上に形成した塗膜を空气中 5 0 0 °C で仮焼した後、それぞれ実施例 3 および 4 と同様の熱処理を行ったところ、Y 1 2 3 構造の超電導体がそれぞれの基板上にエピタキシャル成長した高配向超電導膜が形成できたことを確認した。

【 0 0 3 0 】

実施例 7

サマリウム、バリウム、銅のアセチルアセトナート（モル比 1 : 2 : 3）の混合物を出発原料として、前記実施例 1 と同様の工程を経ることで、サマリウムバリウム、銅の各イオンに、アセチルアセトン、ピリジン及びトリフロロ酢酸基を配位させた金属錯体溶液が調製できた。この溶液の pH は 7 であり、実施例 1 で調製した溶液と同様に、各種金属、各種セラミックス基板上に基板を溶解することなく塗膜を形成できることを確認した。また、この溶液をランタンアルミネート基板上に塗布し、空气中 500°C で仮焼した後、実施例 3 と同様の熱処理を行ったところ、サマリウム 1 2 3 構造の超電導体が基板上にエピタキシャル成長した高配向超電導膜が形成できたことを確認した。得られた膜の T_c として 85 K が得られた。

【0031】

実施例 8

Yb, Ba, Cu (Yb : Ba : Cu の含有割合は 1 : 2 : 4) トリフロロ酢酸塩のメタノール溶液（淡青色）に、ピリジンを少量ずつ、溶液全体が濃紺色に変化するまでの量を添加した。これに、アセチルアセトンを少量ずつ、溶液全体が暗緑色に変化するまでの量を添加した。調製した暗緑色錯体溶液をランタンアルミネート単結晶基板の上に塗布し、空气中 500°C で仮焼し、水蒸気／酸素混合雰囲気（水蒸気濃度 80°C dew point、酸素ベース）中、770°C で熱処理を行ったところ、Yb 1 2 4 型の超電導体が基板上にエピタキシャル成長した Yb 1 2 4 型超電導膜が形成できたことを確認した。

【0032】

【発明の効果】

本発明により得られる、希土類元素、バリウム及び銅を含有する金属種の金属イオンに対して、トリフロロ酢酸基又はペンタフロロプロピオン酸基から選ばれる基、ピリジン基、並びにアセチルアセトナート基の 3 種類の配位子が配位した金属錯体を用いた溶液組成物は、溶媒に溶解されており、均一であり、均一な塗布膜を形成することができ、中性であり、トリフロロ酢酸塩溶液が強酸性を示すのとは相違している。このため、トリフロロ酢酸塩溶液を用いた塗布熱分解法

とは相違して、耐酸性に乏しいニッケルや銀などの金属線材基板、酸化マグネシウムなどのセラミックス基板、さらには酸化マグネシウム、酸化ニッケルなどのセラミックス中間層を形成した金属線材基板上に、基板の腐食を伴うことなく良好な超電導膜を形成できる。また、塗布-焼成の工程を繰り返し行う手法が適用できるため、膜厚の制御と厚膜形成が容易である。又、前記金属錯体に、更にアセチルアセトナート基を配位させ、トリフロロ酢酸又はペンタフロロプロピオン酸基、ピリジン基、並びにアセチルアセトナート基の2種類の配位子を含有する金属錯体を有機溶媒に溶解させた溶液を塗布溶液とした場合には、中性であるという特長を有すると同時に、溶液の経時変化による沈殿などの生成もなく均一溶液の安定性が一層良好となる。また、アセチルアセトナート基の持つ立体障害効果により、微結晶の偏析を抑制して、超電導性膜を形成するための膜の形成がより均一に行うことができ、平滑でかつ均一な超電導膜を形成できるものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 3種類の配位子が配位している金属錯体からなる溶液組成物、超電導体製造用溶液組成物、前記金属錯体の非結晶固形物、前記金属錯体を含む溶液の製造方法及び希土類超電導膜製造用溶液の製造方法の提供。

【解決手段】 希土類元素、バリウム及び銅を含有する金属種の金属イオンに対して、トリフロロ酢酸基又はペンタフロロプロピオン酸基から選ばれる基、ピリジン基、並びにアセチルアセトナート基の3種類の配位子が配位した金属錯体を形成しており、この金属錯体が溶媒に溶解されており、均一溶液であるであることを特徴とする溶液組成物、希土類超電導膜製造用溶液組成物、特定金属錯体の非結晶固形物、特定の金属種に特定の配位子を配位させた金属錯体溶液の製造方法及び希土類超電導膜製造用溶液の製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-090925
受付番号	50100440755
書類名	特許願
担当官	佐々木 吉正 2424
作成日	平成13年 4月 3日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 3月27日
【特許出願人】	申請人
【識別番号】	301000011
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
【氏名又は名称】	経済産業省産業技術総合研究所長

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2001- 90925
【承継人】
【識別番号】 301021533
【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所
【代表者】 吉川 弘之
【連絡先】 部署名 独立行政法人産業技術総合研究所
知的財産部知的財産管理室
担当者 長山 隆久
電話番号 0298-61-3282
【提出物件の目録】
【物件名】 権利の承継を証明する書面 1
【援用の表示】 平成6年特許願第39472号
【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-090925
受付番号	50101413529
書類名	出願人名義変更届（一般承継）
担当官	佐々木 吉正 2424
作成日	平成13年10月 2日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 9月26日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [301000011]

1. 変更年月日	2001年 1月 4日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
氏 名	経済産業省産業技術総合研究所長

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [301021533]

1. 変更年月日	2001年 4月 2日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区霞が関1-3-1
氏 名	独立行政法人産業技術総合研究所